

229. A. Hantzsch: Berichtigungen zu den Ansichten der HHrn. H. E. Fierz und F. Kehrman über die Natur der Carboniumsalze.

(Eingegangen am 24. April 1922.)

Meine Arbeiten über die Konstitution der Triphenylcarboniumsalze¹⁾ haben kürzlich Hrn. H. E. Fierz²⁾ sowie erwartungsgemäß auch Hrn. F. Kehrman³⁾ fast gleichzeitig zu zwei Veröffentlichungen veranlaßt, in denen sie sich einerseits gegen meine Komplexformeln, andererseits aber insofern auch indirekt gegeneinander wenden, als nach Hrn. Fierz meine Formeln der Fuchsin-Farbstoffe im speziellen durch deren Auffassung als Ammoniumsalze »falsch« sein sollen, während nach Hrn. Kehrman meine Formeln der Triphenylcarboniumsalze umgekehrt zu allgemein sein und durch speziellere, nämlich echte chinoiden Formeln ersetzt werden sollen, wie sich denn letzterer auch bereits an einer anderen Stelle⁴⁾ in ähnlichem Sinne gegen ersteren gewendet hat. Man ersieht bereits hieraus, daß ich einen mittleren Standpunkt vertrete, und wird aus Folgendem ersehen, daß derselbe wohl der richtige sein dürfte.

Vorher ist aber noch einiges andere zu berichtigen. Nach Hrn. Fierz soll ich die von ihm und H. Koechlin bereits früher aufgestellte⁵⁾ Formel des Fuchsins $[(H_2N.C_6H_4)_3 \equiv C]Cl$ in meiner Arbeit⁶⁾ »Zur Absorption und Konstitution der einfachsten Triphenylmethan- und Azo-Farbstoffe« als vollkommen unmöglich abgelehnt haben. Diese Behauptung ist trotz ihrer Bestimmtheit vollkommen unrichtig. Nirgends habe ich mich derartig absprechend geäußert⁷⁾, sondern (l. c., S. 529) nur gesagt und gezeigt, daß ähnlich wie die chinoliden Strukturformeln Kehrmanns, so auch die an ihrer Stelle von Fierz eingeführten obigen Komplexformeln der Fuchsin-salze unzulänglich sind, und zwar deshalb, weil sie nach dem eigenen späteren Ausspruch ihres Autors »auf präzisere Formulierung des inneren Komplexes verzichten«, und gar nichts weiter, als ihre selbstverständliche Zugehörigkeit zu den echten Salzen zum Ausdruck bringen, hierdurch aber viel inhaltärmer sind als meine konjugiert chinoiden Komplexformeln $R_2N.C_6H_4.C \begin{cases} \leftarrow C_6H_4 : NR_2 \\ \leftarrow C_6H_4 . NR_2 \end{cases} Cl$, welche die Ableitbarkeit dieser Farbstoffe aus dem einfach chinoiden

¹⁾ B. 54, 2573 [1921].

²⁾ B. 55, 429 [1922].

³⁾ B. 55, 507 [1922].

⁴⁾ Helv. chim. acta 4, 527 [1921].

⁵⁾ Helv. chim. acta 1, 211 [1918].

⁶⁾ B. 52, 529 [1919].

⁷⁾ Auf wiederholte briefliche Bitte, mir diese Äußerung nachzuweisen, habe ich von Hrn. Fierz keine Antwort erhalten.

Salze $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NR_2Cl$ und außerdem die wichtige Tatsache darstellen, daß der Farbstoff-Charakter erst durch Verbindung eines benzoiden Anilinrestes mit einem chinoiden Anilinrest erzeugt wird, der dritte benzoide Anilinrest aber hierfür unwesentlich ist. So habe ich mich nur in dem Sinne gegen die Formel von Fierz aussprechen müssen, daß die Annahme und Aufrechterhaltung dieser inhaltärmeren Formel im Gegensatz zu der meinigen einen Rückschritt bedeuten würde.

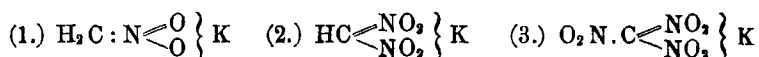
Allein Hr. Fierz hat auch seine Formeln sogar derart interpretiert, daß »man in den Carboniumsalzen (d. i. also auch in den Fuchsin salzen) keine Ammoniumsalze erblicken könne, wie denn auch A. Miolati¹⁾ (angeblich) gezeigt hat, daß die alte Formel von Hantzsch sicher falsch ist«. Tatsächlich ist auch dieser Satz trotz seiner Bestimmtheit ebenso sicher unrichtig, wie die vorherige Behauptung des Hrn. Fierz. Nirgends ist in dieser Arbeit meines alten Freundes und einstigen Mitarbeiters hiervon die Rede; in ihr wird nicht einmal mein Name erwähnt, sondern nur Rosenstiehls Strukturformel des Fuchsin $Cl.C(C_6H_4.NH_2)_3$ experimentell widerlegt. Außerdem habe ich mich dazumal, wie wohl jeder Chemiker, nur zu der allgemein üblichen chinoiden Formel E. und O. Fischers bekannt, die Hr. Fierz damit also auch als »falsch« bezeichnet²⁾. Ich begnüge mich, mein Bedauern darüber auszusprechen, daß ein jüngerer Fachgenosse gegen meine Arbeiten mit einer Schärfe des Ausdrucks polemisiert hat, die wohl für ebensowenig angemessen als berechtigt erachtet werden dürfte.

Sachlich ist aber auch die Behauptung von Fierz, daß die Fuchsin salze keine Ammoniumsalze seien, wiederum, trotz ihrer Bestimmtheit, mindestens experimentell vollkommen unbegründet. Daß diese Farbstoffsalze auch bei Umwandlung der Strukturformel von E. und O. Fischer in eine Komplexformel Ammoniumsalze bleiben, geht aus Folgendem hervor: die einfach chinoiden Salze aus Monamino-triphenylmethan, die aus den unzweifelhaften echten farblosen Ammoniumsalzen $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.NR_2.HCl$ durch chinoider Oxydation hervorgehen, werden eben deshalb allgemein mit Recht für chinoider Ammoniumsalze $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:NR_2Cl$ und nicht für Carboniumsalze angesehen. Es wäre deshalb unverständlich und widersinnig, anzunehmen, daß diese Ammoniumsalze durch Einführung noch zweier Aminogruppen, die doch naturgemäß die Tendenz zur Bildung von Ammoniumsalzen steigern, bezw. den Charakter der

¹⁾ Gaz. chim. 25, II 217 [1895].

²⁾ Hr. Fierz will seine Behauptung brieflich damit rechtfertigen, daß ich (angeblich) der »Hauptvertreter« dieser Formel gewesen sei.

Ammoniumsalze stabilisieren, nach Fierz »keine Salze des Ammoniaks« mehr sein sollen. Tatsächlich wird der chemische Charakter komplexer Ionen durch die Natur der Gruppen in zweiter Sphäre, hier also durch die Gruppen NH_2 , nicht aber durch die Zentralatome bestimmt. Wie also $[\text{Co}(\text{NH}_2)_6](\text{OH})_3$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4](\text{OH})_2$ äußerst starke Kobalti- und Cupri-Ammoniumbasen sind, so ist auch die Guanidinbase $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{OH}$ zwar formell eine Carboniumbase, aber als zusammengesetztes Alkali doch eine komplexe Ammoniumbase. Dasselbe gilt aber auch für Fuchsinbasen wie $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_2)_3]\text{OH}$, die sich von der Guanidinbase nur durch Einfügung dreier chromophorer Benzolreste unterscheiden. Auch die Fuchsinbasen bleiben danach Ammoniumsalze. Indessen könnte man wohl diese besondere Klasse von Ammoniumsalzen, die zugleich ein Zentral-Kohlenstoffatom mit der Koordinationszahl = 3 enthalten, als Carb-Ammoniumsalze bezeichnen und den einfachen Namen Carboniumsalze für diejenigen Salze reservieren, die wie die Triaryl-carboniumsalze $[\text{CAr}_3]\text{X}$ und die Trimethyl-carboniumsalze $[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{X}$ in direkter Verbindung mit dem Zentral-Kohlenstoffatom nur Kohlenwasserstoffreste enthalten. Daß die Auffassung von Fierz, sich auf die einfachsten Komplexformeln zu beschränken und auf die sonstigen Bindungsverhältnisse der Atome zu verzichten, sogar zu direkt unrichtigen Formeln führen kann, zeigt sich an einem der einfachsten Beispiele, nämlich bei Formulierung der Salze aus Mono-, Di- und Trinitro-methan nach Fierz: $[(\text{O}_2\text{N})\text{H}_2\text{C}]\text{K}$, $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{CH}]\text{K}$ und $[(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}]\text{K}$. Denn hier ist sicher nachgewiesen, daß das Metall sich in der Bindungssphäre des Sauerstoffs der Nitrogruppen befindet weil aus den Salzen primär echte Säuren mit Bindung des sauren Wasserstoffs an Sauerstoff hervorgehen, die sich erst sekundär in die indifferenten Pseudosäuren umlagern. Hier sind also die alten Strukturformeln, z. B. $\text{H}_2\text{C}:\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \swarrow \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{K}(\text{H})$ nicht nur inhaltreicher als die obigen Komplexformeln, sondern überhaupt nach Umwandlung in die Formel (1.) mit ionogener Bindung die einzig möglichen; wozu wiederum auch hier hinzukommt, daß die durch Auflösung der Komplexformeln der Di- und Trinitrosalze erhaltenen konjugierten Komplexformeln (2.) und (3.) inhaltreicher sind, weil sie, genau wie die der entsprechenden

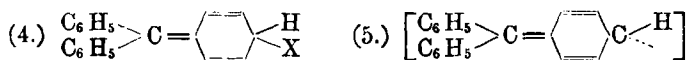


konjugiert-chinoiden Salze aus Di- und Triamino-triphenylmethan, ausdrücken, daß die zweite salzbildende Gruppe optisch und chemisch den Haupteffekt hervorbringt, während ihn die dritte Gruppe nur noch unwesentlich verändert. Natürlich werde, um Mißverständnissen vorzubeugen, hinzugefügt, daß man auch die einfachsten Komplex-

formeln nach Fierz anwenden kann, wie ich es z. B. selbst bisweilen mit den Formeln $[C(NO_2)_3]K$ und $[C(C_6H_4.NR_2)_3]Cl$ getan habe; besonders um damit zu belegen, daß der Kohlenstoff die Koordinationszahl = 3 besitzt. Gerade hieraus geht aber am deutlichsten hervor, wie falsch die Behauptung von Fierz ist, daß ich dessen Formeln für falsch erklärt haben soll.

Um mich nun zu Hrn. Kehrmanns Veröffentlichungen zu wenden, so hat derselbe natürlich den wesentlichsten Diskussionspunkt, d. i. seine Annahme von sechswertigem Kohlenstoff in den Carboniumsalzen, zurückziehen müssen; und es ist nur zu bedauern, daß er die mit seiner mehr als kühnen Hypothese unvereinbare und längst bekannte Existenz neutraler Perchlorate $[C(C_6H_5)_3]ClO_4$ vorher ignoriert bezw. bezweifelt hat und sich erst nachträglich durch eigene, ganz unnötige Analysen hiervon glaubte überzeugen zu müssen. Wenn er aber auch jetzt noch die Existenz der sauren Chloride von der empirischen Formel $C(C_6H_5)_3Cl, 6 HCl$ mit sechswertigem Kohlenstoff formulieren zu können erklärt, so ist gleichfalls nur zu bedauern, daß er eine solche, jedenfalls sehr eigenartige Formulierung nicht angegeben hat.

Hr. Kehrmannt verwandelt nunmehr auch seine ursprüngliche einfache chinolide Strukturformel (4.) der Carboniumsalze in die Formel (5.), in der nach ihm eine ionogene Bindung vorhanden sein soll:



und gibt damit auch wenigstens indirekt zu, daß durch seine bisherige Auffassung die wesentlichste und für Kohlenstoffverbindungen merkwürdigste Eigentümlichkeit der Carboniumsalze als Elektrolyte nicht ausgedrückt werden kann. Allein auch nach seiner neuen Formel (5.) würde es ganz anomal sein, daß ein strukturell ganz normal mit vier anderen Atomen verbundenes Methan-Kohlenstoffatom z. B. schon durch Lösen in Acetylen-tetrachlorid ein direkt gebundenes Halogenatom abstoßen und dadurch ein echtes Salz erzeugen könnte. Und selbst wenn man diese Anomalie den beiden benachbarten Doppelbindungen zuschreiben wollte, so wird doch diese neue Kehrmannsche Formel hinfällig durch die von ihrem Autor außer acht gelassene, sehr wichtige Existenz von Trimethyl-carboniumsalzen $[C(CH_3)_3]X$, welche von P. Walden¹⁾ durch die erhebliche Leitfähigkeit von tertiärem Butylchlorid $Cl.C(CH_3)_3$ in Schwefeldioxyd nachgewiesen und nur, wie die einer Lösung von $Cl.C(C_6H_5)_3$ in

¹⁾ Ph. Ch. 43, 446 [1903].

Schwefeldioxyd, durch die Bildung eines komplexen Salzes $[C(CH_3)_3](O_2S Cl)$ erklärt werden kann. Denn da hier die Bildung eines chinoliden Benzolringes nicht möglich ist, ist auch obige chinolide Komplexformel (5.) nicht möglich, und man muß sich deshalb leider gerade bei den echten Carboniumsalzen auf die einfachsten, vorläufig nicht weiter auflösbaren Komplexformeln $[C(CH_3)_3]X$ und $[C(C_6H_5)_3]X$ beschränken, wonach das Anion nicht nach Kehrman n zu einem Benzolring, sondern valenzchemisch zum Methan-Kohlenstoffatom gehört.

Daß ich versehentlich angenommen habe, Hr. Kehrman n habe ebenso wie für die Fuchsin-Farbstoffe auch für die farbigen Monamino-triphenylmethansalze die entsprechende chinolide Formel $(C_6H_5)_3C:C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{matrix}$ angenommen, während er für letztere stets die übliche chinoide Formel beibehalten hat, bedauere ich gewiß¹⁾. Doch ist dieses Versehen für die Hauptfrage, der angeblichen Sechswertigkeit des Kohlenstoffs, und die Konstitution der Carboniumsalze ganz unwesentlich. Wenn Hr. Kehrman n jetzt aber seinen Ansichten (und auch den meinigen) »eine besondere Tragweite nicht zuerkennt«, so wäre dennoch wohl die »Arbeitshypothese« vom sechswertigen Kohlenstoff, wenn sie nicht aus unrichtigen Annahmen abgeleitet worden wäre, von größter Bedeutung gewesen. Dagegen stimme ich dem Satze Kehrman ns vollständig zu: »Feststehende Tatsachen und auf richtige Beobachtungen gegründete Schlüsse . . . sind die besten Pfadfinder auf dem Gebiete der organischen Chemie«. Nur kann dieser Satz auf die Arbeit Kehrman ns über die angebliche Sechswertigkeit des Kohlenstoffs allerdings nicht angewendet werden.

Nachschrift²⁾. Die in der inzwischen erschienenen Arbeit von W. Diltney³⁾ enthaltenen Schlußbemerkungen über die Formeln der

¹⁾ Zu einer gewissen Entlastung möchte ich wenigstens anführen, daß Hr. Kehrman n seine Ansichten über die Konstitution von Farbstoffen innerhalb kurzer Zeit sehr oft geändert hat. So sollten z. B. die Thionin-Farbstoffsalze zuerst *ortho*-chinoide, hierauf alle, auch die höchst-säurigen Salze, *para*-chinoide sein, neuerdings aber nur die ein- und zweisäurigen Salze *para*-chinoide, die höhersäurigen Salze aber wieder *ortho*-chinoide Konstitution besitzen bzw. Gleichgewichte beider Isomeren darstellen. Hierzu sei übrigens berichtet, daß Hr. Kehrman ns Annahme (B. 51, 473 [1918]) von der Existenz viersäuriger Fuchsin-Salze nicht nur in konz. Schwefelsäure, sondern auch in konz. Salzsäure durch meine optischen Messungen (B. 52, 509 [1919]) widerlegt ist. In letzterem Medium bestehen nur die orange-farbenen dreisäurigen Salze.

²⁾ Eingegangen am 19. Mai 1922. ³⁾ B. 55, 1275 [1922].

Carboniumsalze lassen sich am kürzesten im Anschluß an meine obigen Ausführungen erledigen, da durch sie die Unzulänglichkeit der Formeln von Fierz gegenüber meiner konjugiert-chinoiden Komplexformel besonders deutlich erwiesen wird. Hr. Dilthey hält mich selbst für den Autor der Formeln $[C(C_6H_4.NR_2)_2]X$ für die Fuchsin-Farbstoffe, hat aber meine ausführlichen Arbeiten, in denen die konjugiert-chinoiden Formeln $R_2N.C_6H_4.C \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4.NR_2 \\ C_6H_4.NR_2 \end{array} \right\rangle X$ experimentell begründet worden sind, leider ebenso übersehen, wie meine ausdrückliche Erklärung¹⁾, daß ich die einfachen Komplexformeln nur als formell einfachste Darstellungsformen und Belege für die Koordinationszahl 3 des Kohlenstoffs auch in diesen komplizierten Farbsalzen gelegentlich verwendet habe. Denn nach Hrn. Dilthey soll mir »nunmehr die Aufgabe obliegen, zu zeigen, wie diese gesättigten (!) Formeln die Farbe erklären können«. Diese Aufgabe wäre also vielmehr Hrn. Fierz zu stellen und von ihm zu lösen. Tatsächlich ist sie aber bereits durch meine konjugiert-chinoide Formel gelöst. Denn danach sind die Farbstoffsalze gar nicht gesättigt, sondern als ungesättigte chinoide Stoffe farbig und wegen ihrer »merichinoidea« Konstitution echte Farbstoffe. Diese Formel zeigt sogar an, daß das Zentral-Kohlenstoffatom dieser »Carbammoniumsalze« mit der normalen Valenzzahl 4 und dennoch gleichzeitig mit der Koordinationszahl 3 auftritt.

Wenn ich nach Hrn. Dilthey durch diese letztere Annahme »in scharfen Gegensatz zu A. Werner trete, der beim Kohlenstoff die Koordinationszahl 4 verteidigt hat«, so lag zu einer solchen »Verteidigung« zu einer Zeit, als echte komplexe Kohlenstoffsalze noch nicht sicher als solche erkannt worden waren, gar kein Anlaß vor, wie denn auch Werner damals nur das Zusammenfallen von Valenz- und Koordinations-Zahl beim Kohlenstoff deshalb betont hat, um damit dessen Verbindungen als indifferente Nicht-Elektrolyte zu erklären. Da er aber die Oxoniumsalze sofort nach ihrer Entdeckung auf Sauerstoff mit der Koordinationszahl 3 bezogen hat, so bedeutet die Übertragung derselben Funktion auf den Kohlenstoff der Carboniumsalze nicht nur keinen Gegensatz, sondern umgekehrt nur eine konsequente Weiterentwicklung seiner Anschauungen. Ist doch auch die Funktion des Kohlenstoffs in diesen Salzen, in denen er valenzchemisch noch vierwertig bleibt, viel weniger abnorm, als im Triphenyl-methyl, in dem er wirklich dreiwertig geworden ist.

¹⁾ B. 54, 2630 [1921].